

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B22D 11/06, C22F 1/04</b>		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/52707</b> (43) Date de publication internationale: 26 novembre 1998 (26.11.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00965</p> <p>(22) Date de dépôt international: 14 mai 1998 (14.05.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/06407 20 mai 1997 (20.05.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PECHINEY RHENALU [FR/FR]; Tour Manhattan, 6, place de l'Iris, La Défense 2, F-92400 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): HOFFMANN, Jean-Luc [FR/FR]; 6, avenue Marius Chorot, Les Tuileries, F-38430 Moirans (FR). CORTES, Marcel [FR/FR]; 14, rue Ampère, Froges, F-38190 Brignoud (FR).</p> <p>(74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-Claude; Péchiney, 28, rue de Bonnel, F-69433 Lyon Cedex 03 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: METHOD FOR MAKING ALUMINIUM ALLOY STRIPS BY CONTINUOUS THIN GAUGE TWIN-ROLL CASTING</p> <p>(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION DE BANDES EN ALLIAGES D'ALUMINIUM PAR COULEE CONTINUE MINCE ENTRE CYLINDRES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a method for making aluminium alloy strips containing (by weight) at least 0.15 to 1.5 % Fe and/or 0.35 to 1.9 % Mn, with Fe + Mn &lt; 2.5 % and optionally Si &lt; 0.8 %, Mg &lt; 0.2 %, Cu &lt; 0.2 %, Cr &lt; 0.2 %, Zn &lt; 0.2 %, and other elements each &lt; 0.1 % and &lt; 0.3 % in all, by continuous casting between two cylinders cooled and wire bound to a thickness ranging between 1 and 5 mm, the force applied to the cylinders during casting, expressed in tons par meter of strip width, being less than <math>300 + 2000/e</math>, <math>e</math> being the cast strip thickness in mm. The invention also concerns strips in alloy of the same composition twin-roll cast between 1 and 5 mm thick and having a product <math>R_{0.2}</math> (MPa) <math>\times</math> A (%) greater than 2500, and preferably than 3000.</p>			

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de fabrication de bandes en alliage d'aluminium contenant (en poids) de 0,15 à 1,5 % Fe et/ou de 0,35 à 1,9 % Mn avec Fe + Mn < 2,5 %, et éventuellement Si < 0,8 %, Mg < 0,2 %, Cu < 0,2 %, Cr < 0,2 %, Zn < 0,2 %, autres éléments < 0,1 % chacun et < 0,3 % au total, par coulée continue entre deux cylindres refroidis et frettés à une épaisseur comprise entre 1 et 5 mm, l'effort appliqué aux cylindres pendant la coulée, exprimé en tonnes par mètre de largeur de bande, étant inférieur à 300 + 2000/e, e étant l'épaisseur de la bande coulée en mm. Elle concerne également des bandes en alliage de même composition coulées en continu entre 1 et 5 mm d'épaisseur et présentant un produit R<sub>0,2</sub> (en MPa) x A (en %) supérieur à 2500, et de préférence à 3000.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

**Procédé de fabrication de bandes en alliages d'aluminium  
par coulée continue mince entre cylindres.**

5

**Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne un procédé de fabrication de bandes en alliages d'aluminium faiblement chargés en magnésium et en cuivre, notamment des alliages AlFeSi et 10 AlMn, par coulée continue entre cylindres (en anglais « twin-roll casting ») de faible épaisseur (< 5 mm). Elle concerne également des bandes de tels alliages coulées par coulée continue mince entre cylindres, et éventuellement laminées à froid, présentant à la fois une résistance mécanique élevée, une bonne formabilité et une bonne anisotropie.

15

**Etat de la technique**

Pour obtenir une résistance mécanique élevée sur des alliages d'aluminium ne nécessitant pas de durcissement structural ultérieur, on a généralement recours à 20 l'addition de magnésium, comme dans les alliages de la série 5000 selon la nomenclature de l'Aluminum Association. Outre que la coulée de ces alliages, notamment en coulée continue, est assez délicate, il existe des applications pour lesquelles la présence de magnésium en quantité appréciable est exclue. C'est par exemple le cas pour les tôles destinées aux ustensiles culinaires émaillés, où le magnésium a un effet défavorable sur l'accrochage de la couche d'émail, ou pour les 25 bandes destinées à la fabrication d'ailettes pour échangeurs de chaleur brasés avec un flux fluoré, car le magnésium diffuse à la surface et réagit avec le flux. Pour cette raison, on utilise pour ces applications des alliages AlFeSi de la série 1000, des alliages AlMn de la série 3000 ou des alliages AlSiFe de la série 4000, dont la 30 résistance mécanique est nettement plus faible. L'article de M. DELEUZE et D. MARCHIVE « Les nouveaux alliages de corroyage 4006 et 4007 », Revue de l'Aluminium, juin 1980, pp. 289-292, montre bien les exigences que pose le marché des ustensiles culinaires aux fabricants de bandes en alliages d'aluminium.

Ces bandes d'alliages sont produites habituellement par coulée semi-continue verticale de plaques, laminage à chaud, laminage à froid et recuit d'adoucissement. Après émaillage impliquant un recuit à une température de l'ordre de 550°C, ou après revêtement de PTFE soumis à une polymérisation vers 450°C, les tôles en alliages 5 4006 ou 4007 présentent une limite élastique  $R_{0,2}$  comprise entre 55 et 80 MPa.

On peut également fabriquer les bandes par coulée continue, notamment par coulée entre deux cylindres d'acier refroidis. La coulée continue, dans la mesure où les 10 conditions de solidification sont différentes du procédé habituel, peut conduire à des microstructures également assez différentes. Ainsi, le brevet US 3989548 d'Alcan, publié en 1976, décrit (exemple 9) des alliages d'aluminium contenant l'un au moins des éléments Fe, Mn, Ni ou Si coulés en bandes par coulée continue entre cylindres à une épaisseur de 7 mm. La structure de la bande coulée présente des bâtonnets de 15 composés intermétalliques fragiles de diamètre compris entre 0,1 et 1,5  $\mu\text{m}$ , qu'un laminage à froid avec une réduction d'au moins 60% brise en fines particules de taille inférieure à 3  $\mu$ . Les bandes obtenues présentent un bon compromis entre la résistance mécanique et la formabilité, mais les propriétés ne deviennent intéressantes que pour 20 des alliages assez chargés, par exemple des alliages AlFeMn avec Fe > 1,4% et Mn > 0,6%, ou des alliages AlFeNi avec Fe > 1,2% et Ni > 1,1%.

Le brevet FR 2429844 (= GB 2024870) de Norsk Hydro décrit un procédé de 25 production par coulée continue de bandes en alliage AlMn, AlMg, AlMgSi ou AlMgMn présentant à la fois une bonne résistance mécanique et une bonne ductilité, dans lequel on ajoute à l'alliage moins de 0,5% d'éléments antirecristallisants (Zr, Nb, Ta, Hf, Ni, Cr, Ti, V ou W).

Le brevet US 5380379 d'Alcoa concerne la fabrication, par coulée continue entre 30 cylindres, de feuilles minces en alliages assez chargés, contenant de 1,35 à 1,6% de fer, de 0,3 à 0,6% de manganèse, de 0,1 à 0,4% de cuivre et moins de 0,2% de silicium. La teneur en silicium est limitée par l'apparition de phases intermétalliques de type AlFeSi ou AlMnSi, tandis que la présence de cuivre est nécessaire pour conférer au produit une résistance mécanique suffisante.

A l'inverse, la demande de brevet WO 96/27031 d'Alcan concerne des alliages moins chargés contenant 0,40 à 0,70% de fer, 0,10 à 0,30% de manganèse, 0,10 à 0,25% de cuivre et moins de 0,10% de silicium, obtenus par coulée continue de bandes d'épaisseur inférieure à 25 mm, dont les propriétés sont voisines de celles de l'alliage

3  
3003. Après laminage à froid et recuit entre 350 et 400°C, l'alliage présente à l'état « O » (selon la norme NF EN 515) une taille de grains inférieure à 70 microns et des propriétés très proches de l'alliage 3003 élaboré selon une gamme de transformation habituelle. Un tel domaine de composition peut s'avérer contraignant pour certaines 5 applications où on utilise des alliages moins chargés, comme le 1050, ou des alliages exempts de cuivre.

Le brevet EP 0039211 d'Alcan décrit un procédé de fabrication par coulée continue, à une épaisseur comprise entre 3 et 25 mm, de bandes en alliages AlMn, contenant de 1,3 à 2,3% de manganèse, et éventuellement moins de 0,5% de fer, de magnésium ou 10 de cuivre, moins de 2% de zinc et moins de 0,3% de silicium. La gamme de transformation décrite est assez complexe puisqu'elle comporte une homogénéisation pour précipiter au moins la moitié du manganèse sous forme d'intermétalliques, un laminage à froid avec une réduction d'au moins 30% et un ou plusieurs recuits intermédiaires. Les bandes obtenues présentent des caractéristiques mécaniques ne 15 permettant pas de dépasser, pour le produit  $A \times R_{0,2}$ , A étant l'allongement à la rupture en % et  $R_{0,2}$  la limite élastique à 0,2% en MPa, la valeur de 2100.

Le brevet EP 0304284 d'Alcan décrit un alliage à stabilité thermique élevée contenant de 1,5 à 2,5% de manganèse, de 0,4 à 1,2% de chrome, de 0,4 à 0,8% de zirconium et jusqu'à 2% de magnésium, ainsi que son élaboration par coulée continue de bandes 20 d'épaisseur inférieure à 4 mm. Les teneurs très inhabituelles en chrome et en zirconium, surtout lorsqu'elles se combinent à une addition de magnésium, conduisent à une résistance mécanique élevée, mais au détriment de l'allongement qui reste toujours inférieur à 10%, ce qui rend ces alliages inaptes, même en l'absence de magnésium, à la fabrication par exemple d'ustensiles culinaires.

25 La coulée continue de bandes en alliages d'aluminium entre des cylindres refroidis est connue depuis de nombreuses années. Elle permet, pour un coût d'investissement modéré, d'obtenir dans une assez large gamme d'alliages des bandes qui ne nécessitent pas de laminage à chaud ultérieur. Ces dernières années, des progrès importants ont été faits par les fabricants de machines de coulée pour diminuer 30 l'épaisseur de la bande coulée qui peut descendre dans certains cas jusqu'à environ 1 mm, ce qui diminue d'autant le laminage à froid à effectuer, et peut même le supprimer si l'on vise des épaisseurs > 1 mm, à condition que la qualité de la bande

4

coulée soit suffisante pour les applications envisagées. Ces progrès ont fait l'objet de communications dans les congrès professionnels, par exemple:

- M. CORTES « Pechiney Jumbo 3CM ® The new demands of thin strip casting. » Light Metals TMS 1995, p. 1161.
- 5 - B. TARAGLIO, C. ROMANOWSKI « Thin gauge / High Speed roll casting Technology for Foil Production » Light Metals TMS 1995, pp. 1165 - 1182. Cet article mentionne un certain nombre d'alliages qui peuvent être coulés sur la machine décrite, par exemple les alliages 1050, 1060, 1100, 1145, 1188, 1190, 1193, 1199, 1200, 1230, 1235, 1345, 3003, 8010, 8011, 8111 et 8014. L'article indique également 10 que la puissance du laminoir utilisé pour la coulée continue entre cylindres est de 3000 t, ce qui souligne la nécessité d'utiliser des efforts importants quand on coule en épaisseur mince.

### **But de l'invention**

15

L'invention a pour but d'obtenir des bandes en alliages d'aluminium à faible teneur en Mg et Cu présentant, à l'état brut de coulée continue ou laminé à froid, une résistance mécanique nettement supérieure à celle des bandes semblables et de même composition obtenues par coulée traditionnelle ou coulée continue épaisse, ainsi 20 qu'une formabilité et une anisotropie au moins aussi bonnes. Elle a également pour but d'obtenir des bandes en alliages d'aluminium recristallisant à une température nettement supérieure à la température de recristallisation des mêmes alliages obtenus par coulée traditionnelle, et plus particulièrement des alliages ne recristallisant pas à la température habituelle d'émaillage ou de polymérisation du PTFE des ustensiles 25 culinaires.

### **Objet de l'invention**

L'invention a pour objet un procédé de fabrication de bandes en alliage d'aluminium 30 contenant (en poids) l'un au moins des éléments Fe (de 0,15 à 1,5%) ou Mn (de 0,35 à 1,9%) avec Fe + Mn < 2,5%, et contenant éventuellement Si (< 0,8%), Mg (< 0,2% et de préférence < 0,05%), Cu (< 0,2% et de préférence < 0,1%), Cr (< 0,2% et de préférence < 0,02%) ou Zn (< 0,2% et de préférence < 0,1%), les autres éléments

étant < 0,1% chacun et 0,3% au total, par coulée continue entre cylindres refroidis et frettés à une épaisseur comprise entre 1 et 5 mm, suivie éventuellement d'un laminage à froid, l'effort appliqué aux cylindres de coulée, exprimé en t par mètre de largeur de bande, étant inférieur à  $300 + 2000/e$ , e étant l'épaisseur de la bande exprimée en mm.

5 La coulée se fait de manière préférentielle avec un arc de contact inférieur à 60 mm et avec un échange thermique ralenti tel que la température de la frette des cylindres de coulée reste à une température supérieure à 80°C et, de préférence, à 130°C.

L'invention a également pour objet des bandes en alliage d'aluminium de la composition ci-dessus et d'épaisseur comprise entre 1 et 5 mm, obtenues par coulée continue entre cylindres, présentant, à l'état brut de coulée, un produit  $R_{0,2} \times A > 2500$  (et de préférence > 3000),  $R_{0,2}$  étant la limite élastique à 0,2% de la bande exprimée en MPa et A l'allongement à la rupture exprimé en %. Les bandes présentent une limite élastique  $R_{0,2}$  supérieure à 80 MPa, un allongement A supérieur à 20% et un taux de cornes inférieur à 7, et de préférence à 5.

10 15 Elle a enfin pour objet une bande en alliage AlMn entrant dans la composition précédente ( $Mn > 0,35\%$ ) et telle que la somme des teneurs Fe + Mn soit comprise entre 1,4 et 2,5% (de préférence entre 1,5 et 2%) coulée entre cylindres à une épaisseur < 5 mm et éventuellement laminée à froid, présentant après émaillage ou revêtement PTFE, une limite élastique > 80 MPa et de préférence > 100 MPa.

20

### Description de l'invention

L'invention repose sur la constatation qu'un réglage particulier des paramètres de coulée d'une bande mince entre deux cylindres permet d'obtenir, pour des alliages sans traitement thermique et sans addition de magnésium ou de cuivre, un ensemble 25 de caractéristiques mécaniques tout à fait surprenantes à l'état coulé ou laminé à froid, en particulier une limite élastique très nettement supérieure à celle de bandes de même composition coulées de manière traditionnelle, ou par coulée continue de bandes épaisses ou par coulée continue de bandes minces dans des conditions différentes.

30 L'invention s'applique aux alliages d'aluminium sans traitement thermique et pratiquement exempts de magnésium et de cuivre. Il s'agit essentiellement d'alliages très peu chargés en éléments d'addition, comme le 1050, mais qui contiennent toujours au moins 0,15% de fer, d'alliages AlFeSi pouvant contenir jusqu'à 1,5% de

fer et 0,8% de silicium, tels que les alliages 1050, 1100, 1200, 1235, 8006 (ce dernier contenant également du manganèse), 8011 ou 8079, et enfin d'alliages au manganèse contenant entre 0,35 et 1,9% de Mn, tels que l'alliage 3003.

Pour les alliages contenant du silicium, la possibilité d'aller jusqu'à 0,8% de silicium 5 est un avantage par rapport à la coulée traditionnelle et permet de recycler certains alliages, comme ceux utilisés pour les échangeurs brasés qui sont revêtus d'alliage AlSi. Cependant, au delà de 0,8%, on observe la formation de phases primaires AlMnSi ou AlFeSi qui peuvent être gênantes pour la coulabilité, notamment à cause du risque de solidification dans l'injecteur. On risque de même l'apparition de phases 10 primaires pour les alliages au manganèse lorsque Mn dépasse 1,9% ou lorsque la somme Mn + Fe dépasse 2,5%.

Les bandes selon l'invention présentent une microstructure originale. La taille moyenne des particules de phases intermétalliques au fer, au silicium et au manganèse est de l'ordre de 0,4  $\mu\text{m}$ , et au moins 90% de ces particules ont une taille inférieure à 15 1  $\mu\text{m}$ . Cette microstructure peut être observée par microscopie électronique à balayage sur une coupe polie de métal. Pour déterminer la taille des particules, on évalue, par analyse numérique des micrographies, leur aire A, à partir de laquelle on calcule le paramètre de taille d par la formule  $d = 2\sqrt{A/\pi}$ .

Le procédé de fabrication de bandes en alliages d'aluminium selon l'invention sera 20 décrit en référence à la figure 1, qui représente schématiquement en coupe longitudinale une machine de coulée continue de bandes entre cylindres. Cette machine comprend une alimentation en métal liquide (1), un injecteur (2) qui introduit le métal liquide dans l'intervalle compris entre deux cylindres refroidis (3 et 4). Chacun des cylindres (3) et (4) comprend un corps de cylindre (3a) et (4a) avec un 25 circuit d'eau de refroidissement débouchant à sa surface. Le corps de cylindre est enserré dans une frette tubulaire (3b) et (4b) qui assure le contact mécanique et thermique avec le métal et peut être remplacée après usure. La solidification du métal se fait entre les cylindres et il sort une bande métallique solide (5). On désigne par arc de contact la distance d séparant la sortie de l'injecteur (2) et le plan des axes des 30 cylindres (3) et (4).

L'alliage est coulé en une bande d'épaisseur comprise entre 1 et 5 mm. La principale disposition à respecter est de couler avec un effort exercé par les cylindres relativement faible, contrairement aux enseignements de l'art antérieur. Cet effort,

exprimé en tonnes par mètre de largeur de bande coulée, doit rester inférieur à 300 + 2000/e, e étant l'épaisseur de coulée mesurée en mm. Ainsi, pour une épaisseur de coulée de 2,5 mm, l'effort doit rester inférieur à 1100 t par mètre de largeur.

D'autres dispositions ont une influence favorable sur les caractéristiques mécaniques de la bande coulée. Ainsi, et contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, il est préférable que l'échange thermique entre le métal en cours de solidification et la frette des cylindres ne soit pas trop bon. Ceci se traduit par une température élevée des frettes, typiquement supérieure à 80°C, et de préférence à 130°C et peut être obtenu par des frettes en métal mauvais conducteur thermique (par exemple un acier au molybdène) et relativement épaisses (par exemple entre 50 et 100 mm). Une autre disposition favorable, qui est partiellement en relation avec la précédente, est d'opérer avec un arc de contact plutôt faible, inférieur à 60 mm, et de préférence inférieur à 56 mm. Ceci diminue en effet l'échange de chaleur entre le métal et les frettes, et peut être obtenu en rapprochant l'injecteur des cylindres et/ou en utilisant des cylindres relativement petits.

Ces conditions de coulée confèrent à la bande la microstructure décrite ci-dessus et conduisent à ce que l'alliage ne recristallise pas tant qu'il n'atteint pas une température de l'ordre de 380 à 400°C, ce qui permet par exemple de maintenir une résistance mécanique élevée après les traitements d'émaillage ou de revêtement de PTFE des articles culinaires fabriqués à partir de cette bande.

Les bandes en alliages selon l'invention présentent à l'état brut de coulée une résistance mécanique nettement supérieure à celle des bandes en même alliage et de même épaisseur obtenues en coulée traditionnelle de plaques avec laminage à chaud et à froid, et même à celle de bandes issues de coulée continue dans des conditions différentes de coulée. La limite élastique est, pour l'ensemble des alliages selon l'invention, toujours supérieure à 80 MPa et le plus souvent à 100 MPa, notamment pour les alliages au manganèse. On a également une bonne formabilité, avec un allongement à la rupture toujours supérieur à 20% (et à 30% pour les alliages sans Mn, comme le 1050 ou le 1200), et surtout un compromis entre limite élastique et allongement, mesuré par le produit  $R_{0,2} \times A$  ( $R_{0,2}$  exprimé en MPa et A en %) particulièrement favorable, ce produit étant toujours supérieur à 2500, et le plus souvent à 3000. On obtient également de bonnes propriétés d'anisotropie, avec un taux de cornes toujours inférieur à 7, et le plus souvent inférieur à 5.

Les caractéristiques mécaniques sont mesurées dans le sens long selon la norme EN 10002. Le taux de cornes est mesuré selon la norme NF-EN 1669 avec un rapport d'emboutissage compris entre 1,8 et 1,95, et de préférence 1,92, et s'exprime (en %) par le rapport:  $2 \times (\text{moyenne des hauteurs des 4 cornes} - \text{moyenne des hauteurs des 4 creux}) / (\text{hauteur moyenne des 4 cornes} + \text{hauteur moyenne des 4 creux})$ , l'anisotropie de ce type d'alliages étant généralement du type à 4 cornes à 45°.

5 Pour les alliages au manganèse avec  $\text{Mn} + \text{Fe} > 1,4\%$ , on obtient, après des recuits jusqu'à 550°C (par exemple les recuits d'émaillage ou de polymérisation du PTFE), une limite élastique  $> 80 \text{ MPa}$  et le plus souvent  $> 100 \text{ MPa}$ .

10 Après une ou plusieurs passes de laminage à froid, les bandes selon l'invention présentent une limite élastique  $R_{0,2}$  très significativement supérieure à celle de bandes issues de coulée conventionnelle ayant subi le même écrouissage. La limite élastique après écrouissage s'exprime habituellement par une loi d'écrouissage selon la formule:

$$R_{0,2} = k \varepsilon^n \quad \text{avec } \varepsilon = (2/\sqrt{3}) l_n (\text{épaisseur initiale}/\text{épaisseur finale})$$

15 l'épaisseur initiale étant l'épaisseur brute de coulée pour la coulée continue de bandes, et l'épaisseur de la bande au dernier recuit de recristallisation pour les bandes issues de coulée traditionnelle à partir de plaques et laminées à chaud. Pour les bandes laminées à froid selon l'invention avec un coefficient de réduction d'au plus 60%, c'est-à-dire pour les valeurs d' $\varepsilon$  comprises entre 0 et 1, le coefficient  $k$  est toujours 20 supérieur à 150, alors qu'il est inférieur pour des bandes issues de coulée traditionnelle, et  $n$  est inférieur à 0,20 (et le plus souvent à 0,15) alors qu'il est supérieur à 0,20 pour les bandes issues de coulée traditionnelle.

25 Cet ensemble de propriétés est particulièrement avantageux pour la fabrication d'ustensiles culinaires emboutis pour lesquels il est nécessaire d'utiliser des alliages sans magnésium. Grâce à la coulée mince, on peut utiliser des bandes brutes de coulée, ce qui conduit à un coût de revient intéressant, et les traitements thermiques occasionnés par les opérations d'émaillage et de revêtement par des produits antiadhésifs comme le polytétrafluoréthylène (PTFE) n'entraînent pas de perte de caractéristiques mécaniques. Ces propriétés sont également intéressantes pour la 30 fabrication d'ailettes d'échangeurs de chaleur, notamment les radiateurs ou climatiseurs d'automobiles, destinées à être assemblées avec des tubes par brasage à l'aide d'un flux non corrosif. Là aussi, la présence de magnésium est exclue et le brasage au four ne fait pas chuter les caractéristiques mécaniques. Enfin, elles sont

9

également intéressantes pour la fabrication de produits vernis ou laqués devant subir un traitement de cuisson des revêtements.

### Exemples

5

#### Exemple 1: influence de l'effort entre cylindres

On a coulé sur une machine de coulée continue entre cylindres 3CM ® de la société Pechiney Aluminium Engineering, les 5 alliages dont la composition chimique (% en poids) est donnée au tableau 1:

Tableau 1

Alliage	Mn	Fe	Si	Mg
8006	0,44	1,29	0,15	0,028
3003	1,1	0,40	0,10	-
1050	-	0,20	0,14	0,002
8011	-	0,75	0,70	-
1200	-	0,55	0,20	-

15 On a mesuré dans chaque cas l'épaisseur de coulée, l'effort entre cylindres par mètre de largeur de bande, comparé à la valeur limite 300 - 2000/e, ainsi que les caractéristiques mécaniques de la bande brute de coulée: résistance à la rupture  $R_m$  (en MPa), limite d'élasticité conventionnelle à 0,2%  $R_{0,2}$  (en MPa), allongement à la rupture A (en %) et taux de cornes (en %) selon la norme NF-EN 1669 avec un taux 20 d'emboutissage de 1,92.

Les résultats sont rassemblés au tableau 2:

Tableau 2

10

Alliage	e mm	Effort t/m	300 + 2000/e	R <sub>m</sub> MPa	R <sub>0,2</sub> MPa	A %	R <sub>0,2</sub> x A	Taux cornes
8006	3,1	867	945	166	118	25	2950	2,8
3003	3,0	900	967	158	114	23	2622	4,4
1050	3,5	720	871	106	81	39	3159	4,0
8011	3,9	1018	813	156	112	23	2576	9,0
1200	3,0	1100	967	121	93	32	2976	8,9
3003	3,5	1400	871	181	141	17	2297	8,0

On constate que, dans les 3 premiers cas, on obtient à la fois un allongement supérieur à 20% et un produit R<sub>0,2</sub> x A supérieur à 2500 et un taux de cornes inférieur à 7. Par contre, pour les 3 derniers cas où l'effort est trop élevé, le taux de cornes est très important, ce qui rend la bande inapte à l'emboutissage.

#### Exemple 2: influence de la température de frette

On a comparé, pour les alliages 1050 et 3003, les caractéristiques mécaniques des 10 bandes coulées avec des températures de frette respectives de 130° (selon l'invention) et 70° (hors invention). Les résultats sont donnés au tableau 3:

Tableau 3

Alliage	e (mm)	temp. (°)	R <sub>m</sub> (MPa)	R <sub>0,2</sub> (MPa)	A (%)	R <sub>0,2</sub> x A
1050	3	130	106	81	39	3159
1050	3	70	105	80	29	2320
3003	3,5	130	158	114	23	2622
3003	3	70	149	114	18	2052

15

On constate qu'une température de frette élevée contribue à une augmentation de l'allongement sans préjudice sur la résistance mécanique.

#### Exemple 3: influence de l'arc de contact et de l'effort sur le taux de cornes

On a mesuré le taux de cornes sur des bandes coulées à différentes épaisseurs, avec des efforts entre cylindres différents et des arcs de contact de différentes longueurs. Les résultats sont rassemblés au tableau 4

5

Tableau 4

Alliage	e mm	Effort t/m	300+2000/e t/m	Arc contact mm	Taux cornes %
8006	3,1	867	943	45	2,8
3003	3,0	937	967	45	3,2
8006	3,2	867	925	45	3,2
8006	3,1	833	945	45	2,4
3005	3,0	567	967	45	1,5
3005	2,35	833	1151	45	1,7
1050	1,95	727	1326	45,5	6,3
1050	1,7	767	1476	45,5	6,7
1050	4,0	930	800	52	4,7
1050	3,0	920	967	52	6,0
1050	3,1	1253	945	70	8,5
1050	3,5	720	871	53	4
8011	3,9	1019	813	57	9,0
1200	4,15	780	782	58	6,5
1200	4,15	769	782	58	5,4
1200	3,6	1055	856	62	8,8
8011	3,8	1440	826	55	7,5
8011	3,7	1440	841	56	8,2
1200	3,0	1230	967	55	12
8011	3,8	1104	826	57	7,6
8011	3,35	850	901	56	5,2
8011	3,55	979	862	56	9,5
8011	3,65	925	849	57	9,6

On constate qu'il n'y a pas de corrélation entre l'épaisseur de coulée et le taux de cornes, mais que les taux de cornes élevés ( $> 7$ ) correspondent à des efforts élevés ( $> 300 + 2000/e$ ) et/ou à des arcs de contact élevés ( $> 56$  mm).

5

**Exemple 4: caractéristiques mécaniques après émaillage et revêtement PTFE**

On a mesuré pour différents alliages selon l'invention les caractéristiques mécaniques à l'état brut de coulée, après revêtement anti-adhésif PTFE comportant un recuit de polymérisation de la résine à 420°C et après émaillage comportant un recuit d'émail à 560°C. On a comparé les résultats après traitement thermique à ceux obtenus avec les alliages 4006 et 4007 transformés de manière traditionnelle, qui sont les alliages les plus performants utilisés pour la fabrication d'ustensiles culinaires émaillés et revêtus de PTFE. Les résultats sont repris au tableau 5:

15

Tableau 5

All.	e mm	Brut coulée			Après revêt. PTFE			Après émail		
		R <sub>m</sub> MPa	R <sub>0,2</sub> MPa	A %	R <sub>m</sub> MPa	R <sub>0,2</sub> MPa	A %	R <sub>m</sub> MPa	R <sub>0,2</sub> MPa	A %
3003	3,0	158	114	22	154	110	23	148	105	26
3003	3,5	181	141	17	173	136	20	156	111	25
8006	3,1	166	118	25	151	108	27	132	85	32
8011	3,9	156	112	23	139	75	28	125	36	36
1200	3,0	121	93	32	100	64	34	80	20	50
4006					120	55	48	142	59	42
4007					161	68	30	173	76	26

On constate qu'après revêtement PTFE, les alliages peu chargés 1200, 8006 et 8011 coulés en coulée continue selon l'invention présentent encore une limite élastique comparable à celle des alliages 4006 et 4007 spécialement conçus pour leur résistance aux températures élevées. Après émaillage, l'alliage 3003 selon l'invention présente

13 une limite élastique nettement plus élevée que celle des alliages 4006 et 4007 en coulée traditionnelle, alors que ces alliages sont spécialement destinés à l'émaillage.

**Exemple 5: lois d'écrouissage**

5

On a comparé les courbes d'écrouissage de bandes d'alliages 1200 et 3003 issues respectivement de coulée traditionnelle et de coulée continue selon l'invention à partir d'une épaisseur initiale de 3 mm jusqu'à des épaisseurs finales allant jusqu'à 1,25 mm, c'est-à-dire pour des valeurs de  $\varepsilon$  comprises entre 0 et 1. les valeurs respectives des 10 coefficients  $k$  et  $n$  de la courbe  $R_{0,2} = k \varepsilon^n$  sont données dans le tableau 6:

Tableau 6

Alliage	coulée	k	n
1200	invention	169	0,13
1200	traditionnelle	105	0,21
3003	invention	229	0,12
3003	traditionnelle	150	0,22

15 On constate que, pour les bandes selon l'invention dans le domaine considéré,  $k$  est plus élevé et  $n$  plus faible, ce qui conduit à un écrouissage plus important puisque  $\varepsilon < 1$  et  $n < 1$ .

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de bandes en alliage d'aluminium contenant (en poids) l'un au moins des éléments Fe (de 0,15 à 1,5%) ou Mn (de 0,35 à 1,9%) avec: Fe + Mn < 2,5%, et contenant éventuellement Si (< 0,8%), Mg (< 0,2%), Cu (< 0,2%), Cr (< 0,2%), Zn (< 0,2%), autres éléments < 0,1% chacun et 0,3% au total, par coulée continue entre deux cylindres refroidis et frettés à une épaisseur comprise entre 1 et 5 mm, suivie éventuellement d'un laminage à froid, l'effort appliqué aux cylindres pendant la coulée, exprimé en t par mètre de largeur de bande, étant inférieur à  $300 \div 2000/e$ , e étant l'épaisseur de la bande coulée exprimée en mm.
2. Procédé de fabrication de bandes en alliage d'aluminium contenant (en poids) l'un au moins des éléments Fe (de 0,15 à 1,5%) ou Mn (de 0,35 à 1,9%) avec Fe + Mn < 2,5%, et éventuellement Si < 0,8%, Mg < 0,2%, Cu < 0,2%, Cr < 0,2%, Zn < 0,2%, autres éléments < 0,1% chacun et 0,3% au total, par coulée continue entre deux cylindres refroidis et frettés, caractérisé en ce que l'échange thermique entre le métal et les frettés des cylindres au cours de la coulée est ralenti de telle sorte que la température des frettés est supérieure à 80°C, et de préférence à 130°C.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le matériau des frettés est mauvais conducteur thermique.
- 25 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'arc de contact entre le métal et les cylindres de coulée est inférieur à 60 mm, et de préférence à 56 mm.
- 30 5. Bande en alliage d'aluminium contenant (en poids) l'un au moins des éléments Fe (de 0,15 à 1,5%) ou Mn (de 0,35 à 1,9%) avec Fe + Mn < 2,5% et contenant éventuellement Si (< 0,8%), Mg (< 0,2%), Cu (< 0,2%), Cr (< 0,2%) ou Zn (< 0,2%), autres éléments < 0,1% chacun et 0,3% au total, coulée en continu à une

15

épaisseur comprise entre 1 et 5 mm, présentant à l'état brut de coulée un produit  $R_{0,2}$  (en MPa)  $\times$  A (en %) supérieur à 2500.

6. Bande selon la revendication 5 présentant un produit  $R_{0,2} \times A$  supérieur à 3000.

5

7. Bande selon l'une des revendications 5 ou 6 présentant une limite élastique  $R_{0,2}$  supérieure à 80 MPa.

8. Bande selon la revendication 7 présentant une limite élastique  $R_{0,2} > 100$  MPa.

10

9. Bande selon l'une des revendications 5 à 8 présentant un allongement à la rupture  $A > 20\%$ .

15

10. Bande en alliage sans Mn selon la revendication 9 présentant un allongement à la rupture  $A > 30\%$ .

11. Bande selon l'une des revendications 5 à 10, présentant un taux de cornes inférieur à 7.

20

12. Bande selon la revendication 11, présentant un taux de cornes inférieur à 5.

13. Bande selon l'une des revendications 5 à 12, caractérisée en ce que la taille moyenne des particules intermétalliques contenant Fe, Mn et/ou Si est inférieure ou égale à 0,4  $\mu\text{m}$ .

25

14. Bande selon l'une des revendications 5 à 13, caractérisée en ce que 90% au moins des particules intermétalliques contenant Fe, Mn et/ou Si ont une taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ .

30

15. Bande en alliage Al-Mn selon l'une des revendications 5 à 14 avec  $\text{Fe} + \text{Mn} > 1,4\%$  présentant, après traitement d'émaillage et/ou de revêtement antiadhésif PTFE, une limite élastique supérieure à 80 MPa et de préférence à 100 MPa.

16

16. Bande laminée à froid à partir d'une bande selon l'une quelconque des revendications 5 à 15, caractérisée en ce que les coefficients k et n de la courbe d'écrouissage  $R_{0,2} = k \varepsilon^n$ , où  $\varepsilon = (2/\sqrt{3}) l_n$  (épaisseur initiale/épaisseur finale), sont tels que  $k > 150$  et  $n < 0,20$ .

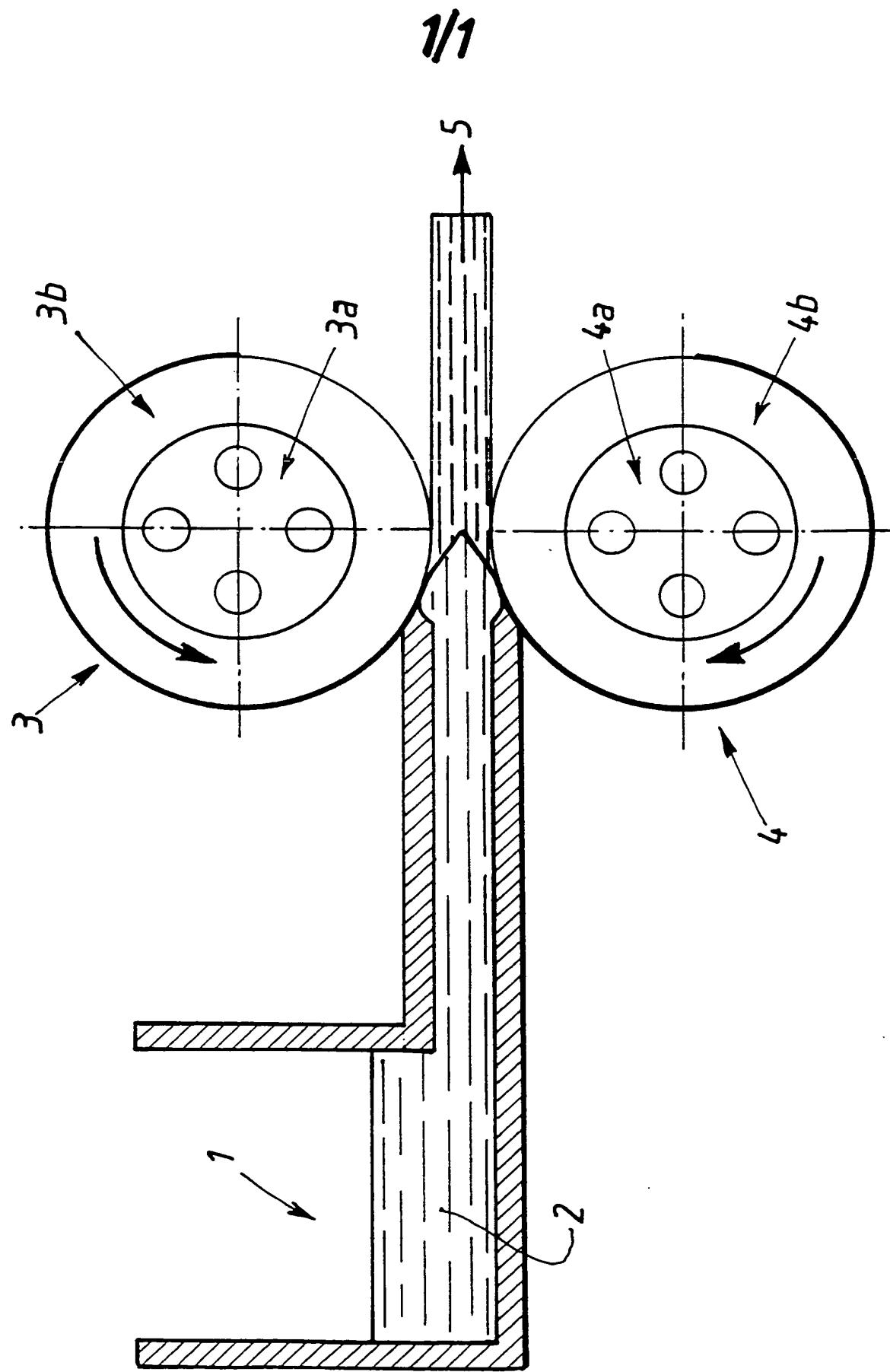
5

17. Bande selon la revendication 16, caractérisée en ce que  $n < 0,15$ .

18. Ustensile culinaire émaillé et/ou revêtu d'un antiadhésif PTFE fabriqué à partir de bandes selon l'une des revendications 5 à 17.

10

19. Bande laquée ou vernie selon l'une des revendications 5 à 17.



This Page Blank (uspiot)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00965

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 B22D11/06 C22F1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B22D C22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 27031 A (ALCAN INTERNATIONAL LIM., MONTREAL, CA) 6 September 1996 cited in the application see page 4, line 8 - page 5, line 21 see page 11, line 17 - page 14, line 5 ----	1,2,5-10
A	EP 0 039 211 A (ALCAN INT LTD., MONTREAL, CA) 4 November 1981 cited in the application see page 9, line 17 - page 10, line 17 ----	1,2,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 003, 29 March 1996 & JP 07 292449 A (SKY ALUM CO LTD), 7 November 1995 see abstract -----	1,2,5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 August 1998

21/08/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Peis, S

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

National Application No

PCT/FR 98/00965

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 9627031	A 06-09-1996	US 5618358 A			08-04-1997
		AU 4710896 A			18-09-1996
		CA 2212366 A			06-09-1996
		CN 1182457 A			20-05-1998
		EP 0815276 A			07-01-1998
EP 0039211	A 04-11-1981	US 4334935 A			15-06-1982
		AU 541329 B			03-01-1985
		AU 6976181 A			05-11-1981
		BR 8102605 A			19-01-1982
		CA 1137391 A			14-12-1982
		GB 2075059 A, B			11-11-1981
		JP 1512058 C			09-08-1989
		JP 56169758 A			26-12-1981
		JP 63057492 B			11-11-1988
		ZA 8102645 A			28-04-1982

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche Internationale No

PCT/FR 98/00965

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 B22D11/06 C22F1/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B22D C22F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 27031 A (ALCAN INTERNATIONAL LIM., MONTREAL, CA) 6 septembre 1996 cité dans la demande voir page 4, ligne 8 - page 5, ligne 21 voir page 11, ligne 17 - page 14, ligne 5 ---	1,2,5-10
A	EP 0 039 211 A (ALCAN INT LTD., MONTREAL, CA) 4 novembre 1981 cité dans la demande voir page 9, ligne 17 - page 10, ligne 17 ---	1,2,5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 096, no. 003, 29 mars 1996 & JP 07 292449 A (SKY ALUM CO LTD), 7 novembre 1995 voir abrégé -----	1,2,5



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### • Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 août 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/08/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Peis, S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/FR 98/00965

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 9627031 A	06-09-1996	US	5618358 A		08-04-1997
		AU	4710896 A		18-09-1996
		CA	2212366 A		06-09-1996
		CN	1182457 A		20-05-1998
		EP	0815276 A		07-01-1998
EP 0039211 A	04-11-1981	US	4334935 A		15-06-1982
		AU	541329 B		03-01-1985
		AU	6976181 A		05-11-1981
		BR	8102605 A		19-01-1982
		CA	1137391 A		14-12-1982
		GB	2075059 A, B		11-11-1981
		JP	1512058 C		09-08-1989
		JP	56169758 A		26-12-1981
		JP	63057492 B		11-11-1988
		ZA	8102645 A		28-04-1982